

TRANSLATION:

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Kokai No.: 8[1996]-119,682

(12) Kokai Patent Gazette (A)

(43) Kokai Date: May 14, 1996

**EARLY DISCLOSURE**  
[Unexamined Patent Application]

(51) Intl. Cl. <sup>6</sup> :	Identification: Code:	Office Ref.:	FI	Technology Display Location
C 03 C 25/02 D 06 M 15/55 //C 08 J 5/06	N			

No Examination Requested

No. of Claims: 4 FD (total: 5 pages)

(21) Application No.:

6[1994]-274,265

(22) Application Date:

October 14, 1994

(71) Applicant:

000003975  
Nitto Boseki Co., Ltd.  
1 Aza-Higashi, Gonome  
Fukushima City, Fukushima Prefecture

(72) Inventor:

R. Koyanagi  
2-2 Aza-Hino, Toyano  
Fukushima City, Fukushima Prefecture

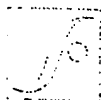
(54) [Title of the Invention]

PRIMARY SIZING AGENT FOR GLASS FIBER AND THE GLASS FIBER  
ON WHICH IT IS DEPOSITED

(57) [Abstract]

[Object] To develop a primary sizing agent for glass fiber which does not migrate easily while maintaining good weaving properties and cleanability, and the glass fiber on which it is deposited.

[Constitution] Glass fiber which does not undergo migration easily while maintaining good weaving properties and cleanability, can be obtained by using



FRANK C. FARNHAM COMPANY, INC.

Best Available Copy

a primary sizing agent for glass fiber which contains at least a water-soluble epoxy resin and has a pH of 5.5-7.5.

[Scope of the Patent Claim(s)]

[Claim 1] Primary sizing agent for glass fiber, which contains at least a water-soluble epoxy resin and has a pH of 5.5-~~5~~ 7.5

[Claim 2] Primary sizing agent for glass fiber according to Claim 1, which contains 1-2 weight% of the water-soluble epoxy resin.

[Claim 3] Primary sizing agent for glass fiber according to Claim 1, where the water-soluble epoxy resin aggregates and forms particles with diameters of 0.5-50  $\mu\text{m}$ .

[Claim 4] Glass fiber, characterized in that a primary sizing agent which contains at least a water-soluble epoxy resin and has a pH of 5.5-7.5 is deposited on it, said epoxy resin having aggregated and formed particles with diameters of 0.5-50  $\mu\text{m}$ .

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] The invention is related to the primary sizing agent needed when glass cloth is to be woven and pertains to a primary sizing agent for glass fiber with good weaving properties, oil removability, and less likelihood of migration, and to the glass fiber on which it is deposited.

[0002]

[Conventional Techniques] Glass cloth is typically woven by using glass fiber that has been treated with a starch-based binder. In the case of glass cloth with a starch-based binder, the glass cloth must be de-oiled by heating in order to improve its affinity for epoxy resins or polyester resins. How-



ever, this process of de-oiling with heat tends to lower the performance characteristics of the glass fiber.

[0003] To address this problem, a means of de-oiling by rinsing instead of heating has been developed. This newer method uses a water-soluble epoxy resin as the binder and thus the glass cloth can be easily de-oiled by rinsing. The problem, however, centers around the fact that the water-soluble epoxy resin binder tends to migrate very easily. This migration phenomenon is where the binder becomes concentrated on the surface of glass fiber which is pasted and wound around a tube, etc. (hereinafter this product being expressed as the cake), when the water evaporates.

[0004] In the case of a primary sizing agent which migrates easily, the amount of the binder that sticks to the surface is 10 or more times greater than the amount in the central portion. Cloth woven from glass fiber that undergoes such migration is a primary candidate for poor impregnation and thus the properties of the resulting FRP (fiber-reinforced plastic) will be degraded and unsatisfactory.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] The problem to be solved is to develop a primary sizing agent which does not migrate easily while maintaining good weaving properties and cleanability, and glass fiber on which it is deposited.

[0006]

[An Approach to Solving the Problems] The present invention eliminates the foregoing problem by regulating the pH of the primary size and thereby varying the water solubility of a water-soluble epoxy resin. In other words, the invention comprises a primary sizing agent characterized in that it con-



tains at least a water-soluble epoxy resin and has a pH of 5.5-7.5, and glass fiber characterized in that a primary sizing agent which contains at least a water-soluble epoxy resin and has a pH of 5.5-7.5 is deposited on it, said water-soluble epoxy resin having aggregated and formed particles with diameters of 0.5-50  $\mu\text{m}$ . The pH of the primary sizing agent must be 5.5-7.5. If the pH is less than 5.5, the water-soluble epoxy resin dissolves to the molecular level and its migration increases; with more than 7.5, the solubility decreases and the water-soluble epoxy resin settles upon preparation of the size.

[0007] The pH of the primary sizing agent can be adjusted to 5.5-7.5 by the use of an acid such as acetic acid or formic acid. There are two ways this can be done when preparing the primary size, namely, the acid can be introduced into the solution being prepared or the acid can be introduced into the water-soluble epoxy resin in advance. Either one of these methods can be used.

[0008] It is advisable to adjust the admixed amount of water-soluble epoxy resin to 1-2 weight% based on the total weight of the primary sizing agent. If more than 2 weight% is added, the water-soluble epoxy resin may settle out if the primary sizing agent is allowed to stand after being prepared. If less than 1 weight% is added, the bond strength will be insufficient and fuzz will be readily generated when the size is applied to glass fiber.

[0009] Examples of ways to make an epoxy resin water-soluble include reacting the epoxy resin with an amine such as diethanolamine so as to add the amine to the epoxy resin, or reacting the epoxy resin with ethylene glycol, glycerol, or polyethylene glycol. To make an epoxy resin water-soluble by



reacting it with diethanolamine, it is advisable to react 0.5-2 moles of diethanolamine with 1 mole of the epoxy resin. Suitable examples of epoxy resins include bisphenol A types, novolak types, aliphatic epoxy resins, glycidyl ester types, and brominated epoxy resins, any of these epoxy resins being suitable for use.

[0010] Components such as surface treatment agents, lubricating components, and antistatics can be suitably added to the primary sizing agent of the invention in addition to the above-mentioned essential components. In the case of surface treatment agents, lubricating components, and antistatics, it is advisable to add about 0.1-1 weight% based on the total weight of the water-soluble epoxy resin. Suitable examples of desirable surface treatment agents are amino silanes, diamino silanes, cationic silanes, cyclic epoxy silanes, glycidoxy silanes, mercapto silanes, chlorosilanes, ureido silanes, imidazole silanes, vinyl silanes, and methacryloxy silanes, but any compound can be used as long as it provides good bonding with the matrix in composite materials. Butyl stearate is the preferred lubricating component. It is advisable to use a quaternary ammonium salt as the antistatic agent.

[0011] It is advisable to use the primary sizing agent of the invention as an aqueous mixture in the form of a solution containing 1-3 weight% of the effective component. Preferred amounts of the primary sizing agent to be affixed with respect to the glass fiber are 0.1-1 weight%, and even more preferred amounts are 0.15-0.30 weight%.

[0012]

[Effects] The glass fiber of the invention has extremely good weaving properties, and the primary sizing agent attached to the glass fiber has very good cleanability, i.e., it is extremely easy to remove by rinsing, and yet

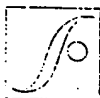


has the feature that migration can be minimized. These excellent properties are presumably explained as follows: When the pH of the primary sizing agent is lower than 5.5, the water-soluble epoxy resin dissolves to the molecular level, but when it is greater than 5.5, the water-soluble epoxy resin, which will no longer dissolve to the molecular level, instead aggregates and makes the primary sizing agent cloudy. At this point it is desirable for the water-soluble epoxy resin to exist in the form of particles with diameters of about 0.5-50  $\mu\text{m}$ , and preferably in the form of a colloid with particles of 1-5  $\mu\text{m}$ . When the particle size is less than 0.5  $\mu\text{m}$ , there is prominent migration, and when the particle size is more than 50  $\mu\text{m}$ , size stability is low.

[0013] The primary sizing agent of the invention, which contains a water-soluble epoxy resin that has aggregated and has particle sizes larger than those of conventional products, does not move easily with the flow of water evaporating toward the surface of the cake in the drying process after the glass fiber has been treated with the size and wound in the form of a cake. This is presumably why the migration process is minimized.

[0014] The particle size of the water-soluble epoxy resin in the primary sizing agent is larger, but the bonding ability and lubricity of the sizing agent are surprisingly improved to some extent, and the weaving properties are extremely good.

[0015] The rinsing treatment for primary sizing agents deposited on glass fiber is usually carried out with a treatment solution prepared by adding 0.1-1.0 weight% of an acid to a cleaning solution. A water-soluble epoxy resin that has aggregated into large particle sizes is less soluble in water than before aggregation, but it is released from aggregation by the addition of the above-mentioned acid, which increases its solubility in water



and makes it extremely easy to remove.

[0016]

[Actual Examples] The invention will now be explained in more detail by the use of actual examples.

[0017]

Actual Example 1

Glass fiber was spun as follows and a primary sizing agent was deposited on the glass fiber. The glass (E glass) was melted in an electric furnace and drawn out through a platinum nozzle. The glass fiber thus obtained was then treated with the primary sizing agent of the invention as described below by a contact roller method. The rotational speed of the contact roller was set in accordance with the desired adhering rate of the primary sizing agent. The glass fiber was then wound around a tube to provide a cake and left to stand in air for 24 hours to dry. The amount wound into the cake was 3.3 kg. The amount of the primary sizing agent of the invention that adhered to the glass fiber, as determined from the increase in weight of the entire cake was 0.20 weight%.

Primary Sizing Agent

A water-soluble epoxy resin was synthesized by adding 1 mole of 2,2'-iminodiethanol (from Wako Pure Chemical Industries) to 1 mole of Epikote 828 (component: 100% bisphenol A diglycidyl ether; from Yuka Shell Chemical) at 40°C. 1.0 weight% of this synthesized product, 0.3 weight% of aminopropyltriethoxy silane (from Shin-etsu Chemical; trade name KBE 902) as a surface treatment agent, 0.5 weight% of butyl stearate (from Matsumoto Yushi; trade name E-4B) as a lubricating component, and 0.1 weight% of glacial acetic acid (99% pure) were added, then enough water was added to make up 100 weight%.



[0018]

Actual Example 2

Glass fiber was produced in a manner similar to that of Actual Example 1, except that a primary sizing agent with the amount of acetic acid adjusted to 0.05 weight% was used. The adhering rate relative to the glass fiber of the primary sizing agent of the invention as determined from the increase in weight of the entire cake was 0.26 weight%.

[0019]

Actual Example 3

Glass fiber was produced in a manner similar to that of Actual Example 1, except that a primary sizing agent with the amount of the synthesized product of Actual Example 1 adjusted to 2.0 weight% was used. The adhering rate relative to the glass fiber of the primary sizing agent of the invention as determined from the increase in weight of the entire cake was 0.36 weight%.

[0020]

Actual Example 4

Glass fiber was produced in a manner similar to that of Actual Example 3, except that a primary sizing agent with the amount of acetic acid adjusted to 0.05 weight% was used. The adhering rate relative to the glass fiber of the primary sizing agent of the invention as determined from the increase in weight of the entire cake was 0.36 weight%.

[0021]

Comparison Example 1

An attempt was made to produce glass fiber in a manner similar to that of Actual Example 3, except by using a primary sizing agent with the amount of acetic acid adjusted to 0 weight%, but because of the sediment that formed in





the primary sizing agent, glass fiber production had to be stopped.

[0022]

Comparison Example 2

Glass fiber was produced in a manner similar to that of Actual Example 1, except that a primary sizing agent with the amount of the synthesized product of Actual Example 1 adjusted to 3.5 weight% was used. The adhering rate relative to the glass fiber of the primary sizing agent of the invention as determined from the increase in weight of the entire cake was 0.46 weight%. Some sediment formed in the primary sizing agent, but it was re-emulsified by stirring in order to produce the glass fiber. Because of this, the adhering rate of the primary sizing agent was high and the travelling properties of the warp were poor, thus the machine had to be stopped frequently during weaving.

[0023]

Comparison Example 3

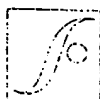
Glass fiber was produced in a manner similar to that of Actual Example 1, except that a primary sizing agent with the amount of the synthesized product of Actual Example 1 adjusted to 0.5 weight% was used. The adhering rate relative to the glass fiber of the primary sizing agent of the invention as determined from the increase in weight of the entire cake was 0.21 weight%.

[0024] The compositions of the primary sizing agents used in the above-mentioned Actual Examples and Comparison Examples are shown in Table 1.

[0025]

Measurement of the Adhering Rate in Various Parts of the Cake

After the spun glass fiber was left to stand at room temperature for 24 hours, samples of 100 m each were taken from various parts of the cake and the weight (a) of the sample was measured. The sample was then placed in a 625°C



atmosphere for 30 minutes to burn off the primary size adhering to the glass fiber. After burning, the sample was cooled to room temperature in a desiccator and the weight (b) was measured. The primary size adhering rate in various parts of the glass fiber was calculated by the equation given below. This particular equation complies with JIS R 3420-1989. Namely, the following equation was used for calculation:

$$\text{Adhering Rate (\%)} = (a - b)/a \times 100$$

The measured adhering rates are shown in Figure 1. According to Figure 1, it is easy to see that migration is controlled by using primary sizing agents according to the invention.

[0026]

#### Weaving Properties

The weaving properties are indicated as "O" for glass fiber that involved stopping the machine fewer than 10 times when weaving 1,000 m, and that had fewer than 10 pieces of fuzz per square meter of woven cloth. The symbol "Δ" was used for glass fiber that involved stopping the machine at least 10 times but fewer than 20 times when weaving 1,000 m, and that had no more than 20 pieces of fuzz per square meter of woven cloth. The symbol "x" was used for glass fiber that involved stopping the machine 20 or more times in weaving 1,000 m.

[0027]

#### Size Stability

The symbol "O" was given to primary sizes with no sediment after the size was prepared and then left to stand for 24 hours. The symbol "Δ" was given to those in which sediment formed when left to stand for 24 hours, but which could be re-emulsified by stirring. The symbol "x" was given to those in



which sediment formed when left to stand for 24 hours, but which could not be re-emulsified even by stirring. The weaving properties of glass fiber, the size stability, and the number of times the machine was stopped during weaving of the above-mentioned Actual Examples and Comparison Examples are shown in Table 2.

[0028]

[Advantages of the Invention] As described above, the pH of a primary sizing agent that contains a water-soluble epoxy resin is adjusted to 5.5-7.5, whereby the weaving properties and the removability by rinsing of the primary sizing agent adhering to the woven cloth remain satisfactory, but migration during drying can be kept down in a cake made of glass fiber on which a primary sizing agent of the invention has been deposited because particles of the water-soluble epoxy resin are adjusted to colloidal sizes that do not settle out. Accordingly, the primary sizing agent is uniformly deposited from the center of the cake to the surface, so that the mechanical properties of a composite material using a cake of glass fiber on which a primary sizing agent of the invention has been deposited are very good.

[Table 1]

TABLE 1. KEY: (a) Actual Example .... ; (b) Comparison Example .... ; (c) water-soluble epoxy resin; (d) acetic acid; (e) lubricating component; and (f) surface treatment agent.

	水溶性エポキシ 樹脂 (c)	酢酸 (d)	潤滑成分 (e)	表面処理剤 (f)	pH
(a) 実施例 1	1.0	0.1	1.0	0.3	5.7
実施例 2	1.0	0.05	1.0	0.3	6.4
実施例 3	2.0	0.1	1.0	0.3	6.8
実施例 4	2.0	0.05	1.0	0.3	7.2
(b) 比較例 1	2.0	0	1.0	0.3	8.1
比較例 2	3.0	0.1	1.0	0.3	7.6
比較例 3	0.5	0.1	1.0	0.3	4.0

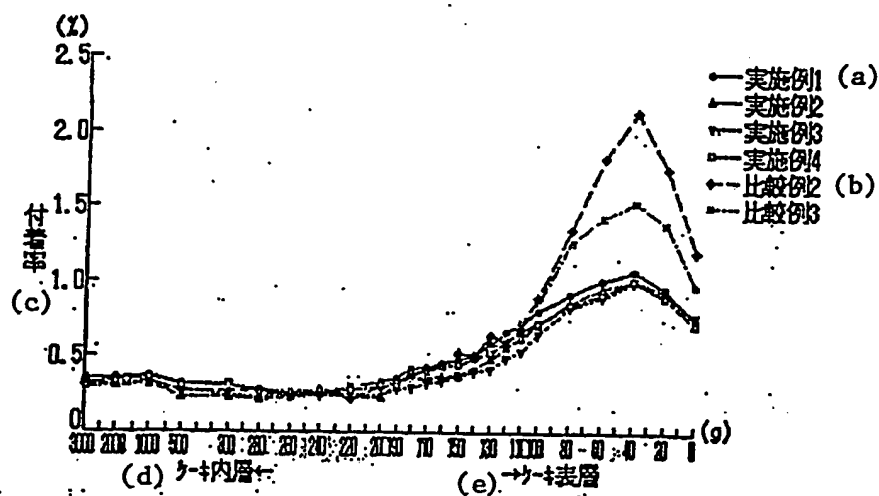


[Table 2]

TABLE 2. KEY: (a) Actual Example .... ;  
(b) Comparison Example .... ; (c) size  
stability; (d) weaving properties; (e)  
number of times the machine was stopped;  
and (f) 30 or more.

		(c)	(d)	(e)
		サイズ安定性	製織性	停台回数
(a)	実施例 1	○	○	0
	実施例 2	○	○	0
	実施例 3	○	○	0
	実施例 4	○	○	0
(b)	比較例 1	×	—	—
	比較例 2	△	△	15
	比較例 3	○	×	30以上 (f)

[Figure 1]



注: 比較例 1 は紡糸出来なかった。(f)

Figure 1. KEY: (a) Actual Example .... ;  
(b) Comparison Example .... ; (c) adhering  
rate, %; (d) inner layer(s) of the cake;  
(f) surface layer(s) of the cake; and (f)  
Note: Comparison Example 1 did not allow  
spinning.



[Form for Procedural Revision]

[Date Submitted] February 9, 1995

[Procedural Revision 1]

[Object Document to be Revised] Specification

[Object Paragraph to be Revised] Brief Description of Figure(s)

[Method of Revision] Addition

[Content of the Revision]

[Brief Description of the Figure(s)]

[Figure 1] Figure illustrating the primary size adhering rate.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119682

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 03 C 25/02		N		
D 06 M 15/55				
// C 08 J 5/08				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-274265

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 小柳 亮太

福島県福島市鳥谷野字日野2-2

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維用一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維

(57) 【要約】

【目的】 良好な製織性、及び洗浄性を保ちつつ、マイグレーションを起こしにくいガラス繊維用一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維の開発である。

【構成】 少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつD Hが5.5-7.5であるガラス繊維用一次サイズ剤を用いることにより良好な製織性及び洗浄性を保ちつつ、マイグレーションを起こしにくいガラス繊維を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5-7.5であることを特徴とするガラス繊維用一次サイズ剤。

【請求項2】 水溶性エポキシ樹脂を1-2重量%を含む請求項1記載のガラス繊維用一次サイズ剤。

【請求項3】 水溶性エポキシ樹脂が会合し直径0.5-50 $\mu$ mの粒子を形成している請求項1記載のガラス繊維用一次サイズ剤。

【請求項4】 少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5-7.5で、該水溶性エポキシ樹脂が会合し直径0.5-50 $\mu$ mの粒子を形成している一次サイズ剤を付着させたことを特徴とするガラス繊維

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラスクロスを製膜する際に必要な一次サイズ剤に関連し、良好な製膜性及び脱油性を持ち、かつマイグレーションを起こしにくいガラス繊維用一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 通常、ガラスクロスは、澱粉系の集束剤を施されたガラス繊維を用いて製膜される。澱粉系集束剤を使用したガラスクロスの場合、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂との親和性をよくする為に加熱による脱油を行う必要がある。しかしこの加熱脱油はガラス繊維の性能を低下させる欠点がある。

【0003】 これに対し加熱脱油ではなく水洗により脱油する方法が開発されている。これは集束剤として水溶性エポキシ樹脂を使用するものであり、水洗いにより容易に脱油する事が可能である。しかしこの水溶性エポキシ樹脂集束剤はマイグレーションし易いという欠点がある。マイグレーションとは、糊付けされチューブ等に巻き付けられたガラス繊維（以下ケーキと表す）の表層に、蒸発する水分によって集束剤が集中する現象である。

【0004】 マイグレーションを起こしやすい一次サイズ剤の場合、表層の集束剤付着率は、中央部と比較すると10倍以上となる。マイグレーションしたガラス繊維を用いて製膜したクロスはFRP（繊維補強プラスチック）とする際、含浸不良等の要因となりFRPの特性は低下する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 解決しようとする課題は、良好な製膜性、及び洗浄性を保ちつつ、マイグレーションを起こしにくい一次サイズ剤及びそれを付着させたガラス繊維の開発である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一次サイズのpHを調節し、水溶性エポキシ樹脂の水溶性を変化させ

る事によって前記課題の解決を図ったものである。即ち、本発明は、少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5-7.5であることを特徴とする一次サイズ剤であり、少なくとも水溶性エポキシ樹脂を含みかつpHが5.5-7.5で、該水溶性エポキシ樹脂が会合し直径0.5-50 $\mu$ mの粒子を形成している一次サイズ剤を付着させたことを特徴とするガラス繊維である。一次サイズ剤のpHは5.5-7.5である必要がある。pHが5.5未満であると水溶性エポキシ樹脂が分子レベルまで溶解し、マイグレーションが大きくなり、7.5より大きいと溶解性が低下しサイズ調合時、水溶性エポキシ樹脂が沈殿してしまう。

【0007】 一次サイズ剤のpHを5.5-7.5に調整する手段としては酢酸、ギ酸等の酸を用いて調整する方法を用いる。一次サイズの調合時、酸を調合液に投入する方法と、あらかじめ水溶性エポキシ樹脂に酸を投入する方法があるが、どちらの方法を用いてもかまわない。

【0008】 水溶性エポキシ樹脂の添加量は一次サイズ剤に対して1-2重量%とする事が望ましい。2%より添加量が多いと一次サイズ剤調合後、放置すると水溶性エポキシ樹脂が沈殿してしまう場合がある。又、1%より低いと集束力が充分でなくガラス繊維に糊付けした場合、毛羽が発生しやすい。

【0009】 エポキシ樹脂を水溶化する手段としてはジエタノールアミン等のアミンと反応させてエポキシ樹脂にアミン付加する方法、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールと反応させること等を例示することができる。エポキシ樹脂とジエタノールアミンとを反応させて水溶化する場合、エポキシ樹脂1モルに対してジエタノールアミン0.5-2モルを反応させる事が望ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ノボラック型、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型、臭素化エポキシ樹脂等を例示する事ができるが、いずれのエポキシ樹脂でもかまわない。

【0010】 本発明の一次サイズ剤には上記必須成分の他に、表面処理剤、潤滑成分、帯電防止剤等の成分を好適に添加することができ、本発明の一次サイズ剤の効果を阻害しなければいかなる他の成分をも添加することができる。表面処理剤、潤滑成分、帯電防止剤の場合、水溶性エポキシ樹脂に対し、0.1-1重量%程度添加する事が好ましい。好ましい表面処理剤としてはアミノシラン、ジアミノシラン、カチオニックシラン、環状エポキシシラン、グリシドキシシラン、メルカプトシラン、クロロシラン、ウレイドシラン、イミダゾールシラン、ビニルシラン、メタクロリキシシラン等を例示することができるが、複合材料中のマトリクスとの接着性が良好なものであればいかなるものでも用いる事ができる。潤滑成分は、ブチルステアレートが好ましく、帯電防止剤は、四級アンモニウム塩を用いる事が望ましい。

【0011】本発明の一次サイズ剤は、有効成分1-3重量%の範囲で水系の調合液として使用されることが好ましく、ガラス繊維に対する付着率としては、0.1-1重量%が好ましく、特に好ましくは、0.15-0.30重量%である。

#### 【0012】

【作用】本発明のガラス繊維は、製繊性に極めて優れ、水洗処理によりガラス繊維に付着した一次サイズ剤は、極めて容易に除去できる優れた洗浄性を持ち、なおかつマイグレーションが低く抑えられる特徴を持つ。この優れた性能は、下記の理由によるものと推定している。一次サイズ剤のpHが5.5より低い場合、水溶性エポキシ樹脂は、分子レベルまで溶解するが、5.5以上となると水溶性エポキシ樹脂は、分子レベルまで溶解できず会合し一次サイズ剤は、白濁する。この時水溶性エポキシ樹脂は直径0.5-50 $\mu$ m程度の粒子であることが好ましく、特に好ましくは1-5 $\mu$ mの粒子のコロイドである。0.5 $\mu$ m以下の場合マイグレーションが大きく、50 $\mu$ m以上の場合サイズ安定性が低下する。

【0013】従来品と比較して会合し粒子径の大きい水溶性エポキシ樹脂を含む本発明の一次サイズ剤は、ガラス繊維に付着させケーキとして巻取った後の乾燥工程で、水分がケーキ表面に向かって蒸発する流れと共に移動しにくい。その為、マイグレーションは低く抑えられると考えられる。

【0014】一次サイズ剤中の水溶性エポキシ樹脂の粒子径は、大きくなるがサイズ剤の収束性、潤滑性は、驚いたことに若干向上し、製繊性に極めて優れている。

【0015】ガラス繊維に付着した一次サイズ剤の水洗処理は、通常、洗浄液に酸を0.1-1.0重量%添加した処理液で行われる。会合し粒子径の大きい水溶性エポキシ樹脂は、水に対する溶解性が低下しているが、前述の酸の添加により会合が解かれて水に対する溶解性が向上し極めて容易に除去される。

#### 【0016】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0017】実施例1

ガラス繊維の紡糸は以下に示すようにして行い、一次サイズ剤をガラス繊維に付着させた。即ち電気炉で溶融したガラス(Eガラス)をプラチナノズルから引き出して得たガラス繊維にタッチローラー方式により下記に示す本発明の一次サイズ剤を付着させた。タッチローラー回転数は、一次サイズ剤の付着率を考慮して設定した。その後、チューブに巻き取ってケーキとし24時間放置し風乾した。なおケーキの巻き付け量は3.3kgとした。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.20重量%であった。

一次サイズ剤

水溶性エポキシ樹脂は、エポコート828(成分:ビスフェノールAジグリシジルエーテル100%、油化シェル化学製)1モルに2,2'-イミノジエタノール(和光純薬工業製)1モルを40℃にて付加して合成した。この合成品1.0重量%、表面処理剤としてアミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学製、商品名KB E902)0.3重量%、潤滑成分としてブチルステアレート(松本油脂製、商品名E-4B)0.5重量%及び氷酢酸(純分99%)0.1重量%添加し、水を加えて100重量%とした。

#### 【0018】実施例2

酢酸添加量を0.05重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.26重量%であった。

#### 【0019】実施例3

実施例1の合成品を2.0重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.36重量%であった。

#### 【0020】実施例4

酢酸添加量を0.05重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例3と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.36重量%であった。

#### 【0021】比較例1

酢酸添加量を0重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例3と同様にしてガラス繊維を製造しようとしたが一次サイズ剤に沈殿物が生成したためガラス繊維の製造を中止した。

#### 【0022】比較例2

実施例1の合成品を3.5重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.46重量%であった。一次サイズ剤に若干沈殿が生成したが、攪拌により再乳化しガラス繊維を製造した。そのため一次サイズ剤の付着率が高く、製繊時、絹糸の飛走性が低下し、停台が多発した。

#### 【0023】比較例3

実施例1の合成品を0.5重量%とした一次サイズ剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス繊維を製造した。ガラス繊維に対する本発明の一次サイズ剤のケーキ全体の重量増加より求めた付着率は、0.21重量%であった。

【0024】上記、実施例及び比較例に用いた一次サイズ剤の組成を表1に示す。



【0025】ケーキの各部分の付着率測定  
紡糸したガラス繊維を24時間室温で放置した後、ケーキの各部分から100mずつサンプリングし、その重量(a)を測り、625℃雰囲気化で30分間放置し、ガラス繊維に付着した一次サイズを燃焼させた。燃焼後、デシケーター中で室温まで冷却し、重量(b)を測定し、下記の計算式を用いてガラス繊維の各部分の一次サイズ付着率を計算した。なお計算式はJIS R3420-1989に準じた。即ち下記の式により計算した。  
付着率(%) =  $(a-b) / a \times 100$

付着率測定結果を図1に示す。図1によると本発明の一次サイズ剤を用いることによりマイグレーションが抑制されていることが良くわかる。

#### 【0026】製織性

1000m製織して停台回数が10回未満、及び機物の毛羽が1平方メートル当たり10本未満の物を○とする。1000m製織して停台回数が10回以上20回未満、及び機物の毛羽が1平方メートルに20本以下の物を△とする。1000m製織して停台回数20回以上の物を×とする。

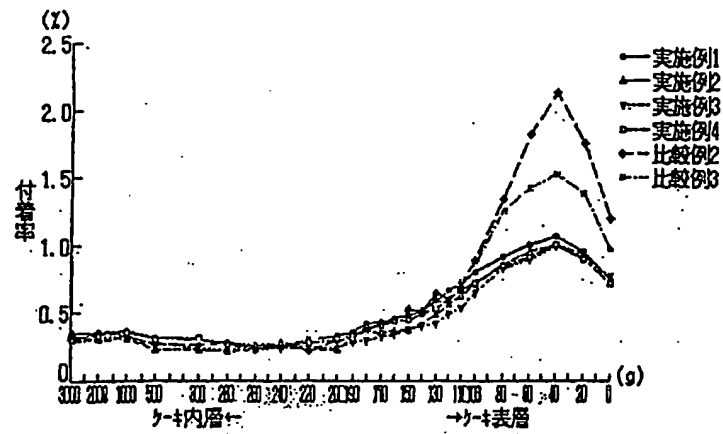
#### 【0027】サイズ安定性

	水溶性エポキシ樹脂	酢酸	潤滑成分	表面処理剤	pH
実施例1	1.0	0.1	1.0	0.3	5.7
実施例2	1.0	0.05	1.0	0.3	6.4
実施例3	2.0	0.1	1.0	0.3	6.8
実施例4	2.0	0.05	1.0	0.3	7.2
比較例1	2.0	0	1.0	0.3	8.1
比較例2	3.0	0.1	1.0	0.3	7.6
比較例3	0.5	0.1	1.0	0.3	4.0

【表2】

	サイズ安定性	製織性	停台回数
実施例1	○	○	0
実施例2	○	○	0
実施例3	○	○	0
実施例4	○	○	0
比較例1	×	—	—
比較例2	△	△	15
比較例3	○	×	30以上

【図1】



注：比較例1は結果出来なかった。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】一次サイズ付着率を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant..

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**